

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Kazuhiko ODA et al.

Application No.: 10/803,880

Filed: March 19, 2004

Docket No.: 119168

For: A MANUFACTURING PROCESS OF CONDUCTIVE COMPOSITION AND A  
MANUFACTURING PROCESS OF CONDUCTIVE PASTE

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-080932 filed on March 24, 2003

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Oliiff  
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong  
Registration No. 36,430

JAO:JSA/mlo

Date: May 5, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC  
P.O. Box 19928  
Alexandria, Virginia 22320  
Telephone: (703) 836-6400

DEPOSIT ACCOUNT USE  
AUTHORIZATION  
Please grant any extension  
necessary for entry;  
Charge any fee due to our  
Deposit Account No. 15-0461

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2003年  3月24日  
Date of Application:

出願番号      特願2003-080932  
Application Number:

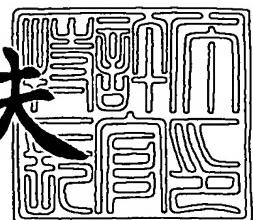
[ST. 10/C] :      [JP2003-080932]

出願人      TDK株式会社  
Applicant(s):

2004年  1月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 99P05046  
【提出日】 平成15年 3月24日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01B 1/22  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
【氏名】 小田 和彦  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
【氏名】 丸野 哲司  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
【氏名】 佐々木 昭  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
【氏名】 田中 公二  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003067  
【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100097180  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 前田 均

**【代理人】**

【識別番号】 100099900

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 西出 真吾

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100111419

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 大倉 宏一郎

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100117927

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 佐藤 美樹

**【手数料の表示】**

【予納台帳番号】 043339

【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性組成物の製造方法、および導電ペーストの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属粒子とセラミックス粒子とを含む導電性組成物の製造方法であって、  
水洗浄された未乾燥の前記金属粒子を湿潤させる工程と、  
前記湿潤させた金属粒子と前記セラミックス粒子とを少なくとも含むスラリー  
に、衝突力を付与する工程と、  
を有する導電性組成物の製造方法。

【請求項 2】

金属粒子とセラミックス粒子とを含む導電性組成物の製造方法であって、  
水洗浄された未乾燥の前記金属粒子を湿潤させる工程と、  
前記湿潤させた金属粒子と前記セラミックス粒子とを少なくとも含む第1のス  
ラリーと、第1のスラリーが供給される方向と相対的に異なる方向から供給され  
る第2のスラリーとを衝突させる工程と、  
を有する導電性組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記第1のスラリーと前記第2のスラリーとは、実質的に同一の組成である請  
求項2記載の導電性組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記セラミックス粒子の平均粒径は、前記金属粒子の平均粒径未満である請求  
項1～3のいずれかに記載の導電性組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記セラミックス粒子の平均粒径は、前記金属粒子の平均粒径の1/2以下で  
ある請求項1～3のいずれかに記載の導電性組成物の製造方法。

【請求項 6】

前記セラミックス粒子の平均粒径は、前記金属粒子の平均粒径の1/4以下で  
ある請求項1～3のいずれかに記載の導電性組成物の製造方法。

**【請求項 7】**

前記金属粒子の平均粒径は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下である請求項1～6のいずれかに記載の導電性組成物の製造方法。

**【請求項 8】**

前記金属粒子は、Ni又はNi含有化合物である請求項1～7のいずれかに記載の導電性組成物の製造方法。

**【請求項 9】**

前記導電性組成物は、セラミック誘電体基板上に電極を形成するための導電ペーストである、請求項1～8のいずれかに記載の導電性組成物の製造方法。

**【請求項 10】**

請求項1～9のいずれかの方法により製造された導電性組成物を含む導電性ペースト。

**【請求項 11】**

請求項10の導電性ペーストを用いて製造された積層型電子部品。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、導電性組成物、および積層型構造の電子部品に用いられる導電ペーストの製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

電子機器の小型化に伴い、これらに用いられるインダクタ、コンデンサ、フィルタ等の電子部品にもさらなる小型化が要求されている。電気的特性を維持しつつ電子部品の小型化を図るためにには、導電性膜が平滑かつピンホールが皆無であることが必要であり、導電性組成物に含まれる金属粒子の微小化、高分散化が求められる。セラミックス積層部品の内部電極を形成する導電ペーストに凝集した金属粒子や変形した金属粒子が含まれると、ショートなどの電気的な不良を引き起こすからである。特に、薄層の積層型電子部品においては、より高度な金属粒子の微小化、高分散化が求められている。凝集した金属粒子の粒径が、内部電極の膜

厚よりも大きくなると、内部電極間のセラミックスの部分を極端に圧迫し、信頼性を著しく低下させるとともに、歩留を低下させるためである。

#### 【0003】

従来、金属粉末をビヒクリ及び有機溶剤へ分散させる手法として、ライカイ機や三本ロール又はボールミル等のメディアを利用した方法、および高圧スラリー同士を衝突させる衝突分散方法が提案されている（特許文献1～6参照）。

#### 【0004】

しかし、メディアを利用した分散処理方法では、金属粒子の粒径がサブミクロンオーダー以下の場合や、金属粒子の凝集が強固である場合に、金属粒子を十分に微粒化させ、均一に分散させることができないという問題があった。さらに、メディアから過剰な作用を受け、金属粒子の形状が変形してしまうという問題があった。

#### 【0005】

また、衝突分散方法では、乾燥工程を経て高度に凝集した金属粒子を十分に解碎し、均一に分散させることには限界があった。そして、高度に凝集した金属粒子をある程度分散させるためには長時間の処理を要し、長い処理時間と大量のエネルギーを費やすなければならず、工程効率の低下、コストアップを招いてしまうという問題があった。

#### 【0006】

そこで、金属粒子を湿潤させることにより、金属粒子の凝集を防止する方法が提案されている（特許文献7参照）。

#### 【0007】

また、積層体の内部電極として使用したときに焼成時の反応を抑制し、デラミネーションの発生を防止するために、セラミックス粉末を含有させた導電ペーストが提案されている（特許文献8参照）。

#### 【0008】

【特許文献1】特開平9-201521号公報

【特許文献2】特開平9-299774号公報

【特許文献3】特開平10-57789号公報

【特許文献4】WO00/04559号公報

【特許文献5】特開平10-337457号公報

【特許文献6】特開平11-1450511号公報

【特許文献7】特開2001-357720号公報

【特許文献8】特開平8-78267号公報

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の分散手法では、金属粒子の分散、金属粒子スラリーとセラミックス粒子スラリーの混合および分散が不十分であり、従来の手法で得られた導電ペーストを用いて形成された電極膜は、膜厚の均一性が十分ではなく、電子部品の歩留まりの向上を妨げるという問題があった。

#### 【0009】

また、金属粒子を湿潤させる方法によれば、金属粒子の凝集は防止できるが、金属粒子を積極的に高度に分散させることはできなかった。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、金属粒子が変形することなく高度に微粒化され、組成中に均一に分散された導電性組成物、および導電ペーストを提供することを目的とする。

#### 【0011】

上記目的を達成するために、本発明の金属粒子とセラミックス粒子とを含む導電性組成物または導電性ペーストを製造する方法は、

水洗浄された未乾燥の前記金属粒子を湿潤させる工程と、  
前記湿潤させた金属粒子と前記セラミックス粒子とを少なくとも含むスラリーに、衝突力を付与する工程とを有する。

#### 【0012】

本発明は、前記湿潤させた金属粒子と前記セラミックス粒子とを少なくとも含むスラリーに、衝突力を付与する工程を含む。このスラリーに衝突力を付与すると、金属粒子が高度に微粒化され、金属粒子を高度に分散させることができる。

#### 【0013】

すなわち、スラリーに衝突力を付与することにより、スラリーには様々な方向

から力が付与され、スラリーは衝突力が付与される衝突室の内壁に衝突し、スラリー内には乱流が生じる。その結果、スラリーにせん断力が作用し、スラリーに含まれる金属粒子およびセラミックス粒子は解碎され、微粒化が進行する。そして、スラリー内に生じた乱流により、スラリー内の金属粒子とセラミックス粒子とが衝突し、両粒子の解碎、混合、分散が生じる。このため、金属粒子が高度に微粒化され、金属粒子を高度に分散させることができる。

#### 【0014】

スラリーに衝突力を与える手法は特に限定されないが、前記湿潤させた金属粒子と前記セラミックス粒子とを少なくとも含む第1のスラリーと、第1のスラリーが供給される方向と相対的に異なる方向から供給される第2のスラリーとを衝突させることが好ましい。

#### 【0015】

たとえば、第1のスラリーに圧力を付与し、所定の加圧状態で供給される第1のスラリーを、第1のスラリーの供給方向とは相対的に異なる方向から供給される第2のスラリーに衝突させることが好ましい。もちろん、第2のスラリーに圧力を付与し、所定の加圧状態で供給される第2のスラリーを、第2のスラリーの供給方向とは相対的に異なる方向から供給される第1のスラリーに衝突させてもよい。また、第1のスラリー及び第2のスラリーの双方に圧力を付与して、第1のスラリーと第2のスラリーとを相対的に異なる方向から供給し、第1のスラリーと第2のスラリーとを衝突させてもよい。衝突させる方向は特に限定されず、対向させるように衝突させてもよいし、交差させるように角度を付して衝突させてもよい。

#### 【0016】

この工程において、前記第1のスラリーと前記第2のスラリーとは、実質的に同一の組成であってもよいし、前記第1のスラリーと前記第2のスラリーとは、異なる組成であってもよい。スラリー全体の組成を均一にするという観点によれば、第1のスラリーと第2のスラリーとが実質的に同一の組成であることが好ましい。本発明の高い混合分散作用を利用するという観点によれば、第1のスラリーと第2のスラリーとが異なる組成であっても、均一な組成のスラリーを得ること

とができる。この場合は、第1のスラリーと第2のスラリーと同じ組成にするという工程を省略することができる。

#### 【0017】

本発明は、水洗浄された未乾燥の金属粒子を湿潤させる工程を含む。すなわち水洗浄後に乾燥させる工程を含まない。金属粒子を乾燥させると高度に凝集し、乾燥後に再度分散させることが困難となるのに対し、本発明では乾燥工程を含まないため、水洗浄後未乾燥の状態にある金属粒子を、微粒化された状態のまま溶液で覆うことができ、洗浄後の凝集のない粒子状態を保つことができる。

#### 【0018】

金属粒子を湿潤させる溶液は、前記導電性組成物に含まれる有機成分に対する相溶性、および水に対する非相溶性を有する溶剤であることが好ましい。これにより金属粒子と有機成分とは相溶し、一方で金属粒子から水分を容易に除去することができる。

#### 【0019】

また、前記溶剤を添加した後に、金属粒子に界面活性剤を添加することが好ましい。これにより、金属粒子間の潤滑性を高めることができ、後の混合処理工程において衝突させるスラリーの流動性を高めることができる。

#### 【0020】

さらに、前記界面活性剤を添加した後に、水と相溶性のある揮発性の溶剤を添加することが好ましい。アセトンなどの水と相溶性のある揮発性溶剤は、水と親和し、水とともに揮発する。これにより、金属粒子に付着している水分を効率的に除去することができる。

#### 【0021】

本発明では、衝突分散させるスラリーにセラミックス粒子を含ませている。湿潤させた金属粒子とセラミックス粒子とを含むスラリーに衝突力を付与すると、セラミックス粒子が混合分散メディアとして機能する。衝突力が付与されて、乱流が生じているスラリー内のセラミックス粒子は、金属粒子に接触し、弱い凝集金属粒子を解碎する。同様に金属粒子に接触するセラミックス粒子自身も解碎され微粒化する。これにより、金属粒子およびセラミックス粒子の両方を微粒化す

ることができる。

#### 【0022】

また、本発明では、導電性組成物に含まれるセラミックス粒子をメディアとして利用するため、メディアを介した不純物や異物の混入を防止することができる。つまり、従来はアルミナボールや、ジルコニアボールなどを分散メディアとして用いていた。このため、本来導電性組成物に含まれるべきではない不純物や異物（アルミナやジルコニアなど）が、分散工程において混入してしまうという問題があった。これに対し、本発明においてメディアの機能を有するセラミックス粒子としては、導電性物質を例えば内部電極として用いる積層体と同一組成の物質又は特性に影響を与えない物質が選択されるため、従来のような不純物の混入という問題が生じない。

#### 【0023】

この発明において、前記セラミックス粒子の平均粒径は、好ましくは前記金属粒子の平均粒径未満である。より好ましくは、前記セラミックス粒子の平均粒径は、前記金属粒子の平均粒径の1/2以下であり、さらに好ましくは、前記セラミックス粒子の平均粒径は、前記金属粒子の平均粒径の1/4以下である。セラミックス粒子と金属粒子とを、このような粒径比にすることにより、衝突分散工程においてメディアとして機能するセラミックス粒子の作用の強さを制御し、金属粒子の変形を防止しつつ、金属粒子を高度に微粒化させることができる。

#### 【0024】

前記金属粒子の平均粒径は1.0 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは0.5 $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは0.4 $\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは0.2 $\mu\text{m}$ 以下である。通常、平均粒径が0.5 $\mu\text{m}$ 以下の金属粒子は凝集を起こしやすいが、本発明の方法を用いれば金属粒子の凝集の発生を防止し、金属粒子が高度に微粒化され、金属粒子が高度に分散された導電性組成物を提供することができる。

#### 【0025】

前記金属粒子は、Ni又はNi含有化合物であることが好ましい。

#### 【0026】

なお、本発明では、湿潤させた金属粒子とセラミックス粒子と有機成分とを用い、凝集した金属粒子をスラリー中に含まないため、衝突混合分散装置に与えるダメージを低減することができる。たとえば、スラリーを開口径の小さいノズル（供給口）を介して噴射させるような場合、乾燥した金属粒子から作製したスラリーを用いる方法に比べて、湿潤させた金属粒子から作製した本発明のスラリーを用いる方法による方が、ノズルの寿命を長くすることができる。

#### 【0027】

本発明によれば、スラリーの分散処理に要する時間を短縮することができ、分散効率が向上し、工程全体のコストダウンを図ることができる。

#### 【0028】

本発明の導電性組成物の製造方法は、セラミック誘電体基板上に電極を形成するための導電ペーストの製造方法として使用することができる。すなわち、導電ペーストは、本発明により製造された導電性組成物を含むことが好ましい。また、積層型電子部品は、この導電性ペーストを用いて作製されることが好ましい。

#### 【0029】

本発明により得られた導電性組成物に含まれる金属粒子は、高度に微粒化されるとともに高度に分散されている。このため、本発明により得られた導電性組成物は、薄膜であり、かつ均一な電気特性を有する電極を形成することができる。

#### 【0030】

本発明により得られた導電ペーストを用いた積層型電子部品は、ショート不良が少なく、絶縁抵抗値が高いという優れた特性を示す。この優れた特性は、800～900層の多層積層型セラミック電子部品において特に顕著である。

#### 【0031】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図1は、本発明の方法により製造される積層型電子部品としての積層セラミックスコンデンサを示す断面図である。

#### 【0032】

##### 積層セラミックコンデンサ

図1に示すように、積層型電子部品としての積層セラミックコンデンサ100は、誘電体層20と内部電極層30とが交互に積層された構成のコンデンサ素子本体10を有する。このコンデンサ素子本体10の両端部には、素子本体10の内部で交互に配置された内部電極層30と各々導通する一対の外部電極40が形成してある。コンデンサ素子本体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適當な寸法とすればよいが、通常、(0.4~5.6mm)×(0.2~5.0mm)×(0.2~1.9mm)程度である。

#### 【0033】

内部電極層30は、本発明の導電性ペーストを用いて作成される。内部電極層30に含有される導電材は特に限定されず、Ni、Cu、Ag、Feまたはこれらの合金を用いることができる。誘電体層20の構成材料が耐還元性を有するため、導電材としてはNiまたはNi合金などの卑金属を用いることが好ましい。Ni合金としては、Mn、Cr、CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金が好ましい。誘電体層20は、BaTiO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>又はBaZrO<sub>3</sub>のうち、少なくとも1種類以上を主成分として形成される。誘電体層20の厚さ、外部電極40の厚さなどは、適宜決定すればよい。

#### 【0034】

##### 積層セラミックコンデンサの製造方法

本実施形態にかかる積層セラミックコンデンサの製造方法を説明する。

#### 【0035】

本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法は、セラミックス粉と有機ビヒクルとを混合する混合工程、シート法または印刷法等の手段でグリーンシートを作製するグリーンシート作製工程、電極となる導電性ペーストを印刷する電極印刷工程、積層工程、圧着工程、切断工程、焼成工程、外部電極形成工程を少なくとも含む。

#### 【0036】

本実施形態に係る積層セラミックコンデンサは、本発明に係る導電ペーストを

を用いて製造される。本実施形態で用いる導電ペーストの製造方法を図2～図4に基づいて説明する。

### 【0037】

図2は、図1に示した積層セラミックコンデンサの製造に用いられる導電ペーストの製造方法を示す工程図、

図3は導電ペーストの製造工程における金属粒子の状態を示す模式図、

図4（a）は、図3に示した衝突分散工程にて用いる高圧湿式衝突分散装置の機構図、図4（b）は図4（a）に示した衝突分散部7の機構図である。

### 【0038】

導電ペーストの製造工程は、湿潤金属粒子の調整工程S10～S14と、セラミックス粒子の調整工程S20～S23と、金属粒子とセラミックス粒子とを含むスラリーの調整工程（S30）と、衝突分散工程（S32）とを少なくとも含む。

### 【0039】

以下、各工程について説明する。

### 【0040】

#### （1）湿潤金属粒子の調製工程

本実施形態では湿潤した金属粒子を調整する。すなわち、金属粒子に溶剤、界面活性剤その他の溶液を1種又は2種以上加えて金属粒子を湿潤させる。

### 【0041】

まず、金属粒子を準備する（S11）。本実施形態で用いられる金属微粒子は、気相化学反応法、沈殿還元法、沈殿析出法または熱還元法その他の公知の製造方法を用いて製造することができる。但し、本実施形態の金属粒子の製造工程では、上述した公知の製造方法において通常採用される乾燥工程を含まない。即ち、水洗浄を経た未乾燥の金属粒子を用いる。

### 【0042】

金属粒子の平均粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。一般に、平均粒径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると金属粒子の凝集が生じ易くなるが、本実施形態では、凝集の発生を抑制できるため、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらには $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $0.2$

$\mu\text{m}$ 以下の金属粒子を用いることができる。金属粒子は特に限定されることなく、Ni、Cu、Ag、Feまたはこれらの合金の金属粒子を用いることができる。特に、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn、Cr、CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。なお、NiまたはNi合金中には、P等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。

次に、金属粒子に溶剤その他の液体を添加する(S12)。この添加した溶剤その他の液体が金属粒子表面に残留し、金属粒子を湿潤させる。金属粒子表面に金属を湿潤させる液体は、導電ペーストに含まれる有機成分と相溶性を有し、かつ水と相溶性のない溶剤であることが好ましい。用いられる溶剤としては、有機ビヒクル、ターピネオール、ジヒドロターピネオールを例示することができる。金属を湿潤させる液体の添加量は、金属粒子100重量部に対して2~100重量部、好ましくは3~30重量部であることが好ましい。この工程を経た金属粒子の状態を図3(a)に模式化して示す。図3(a)に示すように、金属粒子1は溶剤2に覆われている。

#### 【0043】

その後、界面活性剤を添加する(S13)。界面活性剤の種類は特に限定されず、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、その他の公知の界面活性剤を用いることができる。金属粒子に加えられる界面活性剤の量は、金属粒子100重量部に対して0.05~10.0重量部であることが好ましい。界面活性剤を添加することにより、金属粒子の湿潤性を高めることができる。この工程を経た金属粒子の状態を図3(b)に模式化して示す。図3(b)に示すように、金属粒子1は界面活性剤3と溶剤等の溶液2とに覆われている。図示していないが、金属粒子1の周囲には水分が存在している。

#### 【0044】

未乾燥の金属粒子に、溶剤その他の液体を添加すると、金属粒子を沈降させることができる。沈降した段階で、金属粒子を水から分離する(S14)。なお、金属粒子を沈降させる工程において、界面活性剤を添加すると沈降速度を向上させることができる。

### 【0045】

次に、水と相溶性のある第2の溶剤を金属粒子に添加する（S15）。水と相溶性のある第2の溶剤としては、アセトンを用いることが好ましい。第2の溶剤の添加量は、金属粒子100重量部に対して0.3～30重量部であることが好ましい。

### 【0046】

この工程における金属粒子の状態を図3（c）に模式化して示す。溶液と界面活性剤が添加された金属粒子1は、図3（c）に示すように界面活性剤3と溶剤等の溶液2とに覆われており、その周囲に水が付着している。この水は、水と相溶性のある第2の溶剤と親和性を示し、溶剤とともに揮発する。この工程により、前段工程において水洗浄後の金属粒子から遊離した水分および金属粒子表面に残った水分を除去することができる。

### 【0047】

以上の工程（S11～S15）を経ることにより、溶剤その他の溶液によって湿潤された金属粒子を得ることができる。

### 【0048】

#### （2）セラミックス粒子の調製

次にセラミックス粒子を準備する（S21）。本実施形態で用いるセラミックスは、固相反応法、薔薇酸塩法、水熱法、ゾルゲル法、アルコキシド法その他の公知の製造方法を用いて製造することができる。本実施形態のセラミックス粒子の組成は特に限定されない。たとえば、BaTiO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>又はBaZrO<sub>3</sub>のうち1種類以上を選択して用いることができる。

### 【0049】

好ましくは、この導電性組成物（導電ペースト）が用いられる電子部品のセラミックスグリーンシートに含まれるセラミックス成分と実質的に同一の組成のセラミックスを用いる。これにより、積層部品におけるセラミックス層と内部電極の焼成過程における収縮挙動の差によるデラミネーションなどの欠陥を防止することができる。セラミックス粒子の含有率は、金属粒子100重量部に対して、5～30重量部、より好ましくは6～15重量部である。

### 【0050】

セラミックス粒子の平均粒径は、金属粒子の平均粒径未満の粒径とすることが好ましく、金属粒子の平均粒径の1/2以下であることがさらに好ましく、金属粒子の平均粒径の1/4で以下あることが特に好ましい。

### 【0051】

準備したセラミックス粒子に溶剤を添加する（S22）。セラミックス粒子に添加される溶剤は、テルペン系溶剤、グリコール系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、芳香族系溶剤その他の導電性組成物（導電ペースト）の主溶剤を用いることができる。溶剤を添加した後、分散装置により混合・分散される（S23）。

### 【0052】

#### （3）金属粒子、セラミックス粒子を含むスラリーの調製工程

湿潤させた金属粒子とセラミックス粒子とを含むスラリーを調整する（S30）。具体的には、湿潤させた金属粒子と溶剤が添加されたセラミックス粒子とを含むペーストを準備する。得られたペーストを溶媒に分散させることにより、スラリーを調製する。ペーストを分散させる溶媒としては、特に限定されず、テルペン系溶剤、グリコール系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、芳香族系溶剤を1種又は2種以上選択して用いることができる。ペーストを分散させる溶媒の添加量は、含有無機物100重量部として、50～150重量部、より好ましくは90～100重量部である。

### 【0053】

得られたスラリーの組成は、スラリー100重量部に対して、金属粒子が50～75重量部、有機成分が5～45重量部、セラミックス粒子が5～20重量部である。より好ましいスラリーの組成は、スラリー100重量部に対して、金属粒子が60～70重量部、有機成分が15～35重量部、セラミックス粉が5～15重量部の範囲である。金属粒子の含有率が多すぎると、スラリーの流動性が悪くなるという傾向があり、金属粒子の含有率が少なすぎると、分散処理の効率が悪くなるという傾向があるからである。セラミックス粒子の含有率が多すぎると、分散装置のノズルの低寿命化を招く傾向があり、セラミックス粒子の含有率

が少なすぎると、エネルギー消費量が大きくなってしまう傾向があるからである。有機成分の含有率が多すぎると、分散処理時間が増大する傾向があり、有機成分の含有率が少なすぎると、スラリーの流動性が悪くなる傾向があるからである。

#### 【0054】

また、導電性ペーストの粘性を調節するために、有機ビヒクルを配合しても良い。この有機ビヒクルとしては、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、フェノール系樹脂から目的に応じて適宜選択される。また、分散の効率を上げるために、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、高分子系その他の界面活性剤を1種又は2種以上選択して添加してもよい。

#### 【0055】

有機ビヒクル、界面活性剤の添加量は、金属粒子、セラミックス粒子の粒径、粒形、目的のスラリー濃度等に応じて適宜設定すればよい。

#### 【0056】

なお、スラリーに含まれる金属粒子の濃度や、スラリーの粘度は、衝突分散処理が可能である限りは特に制限されない。

#### 【0057】

##### (4) スラリーの衝突分散工程

得られたスラリーは分散装置に投入され、攪拌される（S31）。本実施形態では、さらに、攪拌されたスラリーに衝突力を与えることにより金属粒子の分散を行う（S32）。また、この分散工程では、スラリーにせん断力を与えることが好ましい。

#### 【0058】

本実施形態の衝突分散工程では、図4に示す高圧湿式衝突分散装置を用いる。本実施形態で用いる高圧湿式衝突分散装置の機構の概略を図4（a）に示した。

#### 【0059】

図4（a）に示す高圧湿式分散装置は、攪拌タンク1と、流路2と、配管3と、流入側逆止弁4と、加圧装置5と、送出側逆止弁6と、衝突分散部7と、切り替え弁8とを少なくとも有している

スラリーは攪拌タンク1に投入される。スラリーは矢印aの方向に流路2および流路3を通って衝突分散部7へ向かう。流路3から流入側逆止弁4と送出側逆止弁6との間の流路においてスラリーに圧力が与えられる。スラリーを加圧する加圧装置5は、スラリーの通過する流路と連通可能な流路に設けられている。

#### 【0060】

加圧されたスラリーは衝突分散部7へ導かれる。

#### 【0061】

衝突分散部7の機構を図4（b）に示した。図4（b）に示すように、衝突分散部7は、導入口9と、第1分流路11と、第2分流路12と、衝突作用部13と導出口14とを少なくとも有している。

#### 【0062】

衝突分散部7に導入されたスラリーは、導入口9から分岐された2つの流路（第1分流路11、第2分流路12）を通過する。第1分流路を通過する第1のスラリーは方向cに沿って衝突作用部13へ向かう。一方、第2分流路を通過する第2のスラリーは方向dに沿って衝突作用部13へ向かう。衝突作用部13では、方向cに沿って供給される第1のスラリーと、第1のスラリーが供給される方向と相対的に異なる方向dに沿って供給される第2のスラリーとが衝突する。加圧装置5により圧力を付与されたスラリー同士が合流することにより、第1のスラリーおよび第2のスラリーには衝突力が作用する。

#### 【0063】

また、圧力が付与された状態で流路内を流動するスラリーは、流路の壁面に衝突し、スラリーは様々な方向、様々な大きさの衝突力とせん断力を受ける。さらに、1つの流路から2つの流路に分岐する過程、および2つの流路から1つの流路に合流する過程においても、スラリーには強いせん断力が作用する。

#### 【0064】

このように、スラリーに及ぼされる衝突力および／またはせん断力は、はスラリーに含まれる金属粒子およびセラミックス粒子に作用し、これらは高度に微粒化され、高度に分散される。

#### 【0065】

衝突時におけるスラリーの圧力は、好ましくは $9.8 \times 10^6 \sim 2.94 \times 10^8 \text{ Pa}$  ( $100 \sim 3000 \text{ kgf/cm}^2$ )、より好ましくは $1.96 \times 10^7 \sim 1.96 \times 10^8 \text{ Pa}$  ( $200 \sim 2000 \text{ kgf/cm}^2$ )、さらに好ましくは $9.8 \times 10^7 \sim 1.96 \times 10^8 \text{ Pa}$  ( $1000 \sim 2000 \text{ kgf/cm}^2$ ) 特に好ましくは $1.96 \times 10^8 \text{ Pa}$  ( $2000 \text{ kgf/cm}^2$ ) である。

### 【0066】

好ましくは、スラリーに与えられる衝突力の強さは、衝突させるスラリーの流動速度により決定する。スラリー同士を衝突させる速度は、加圧装置5がスラリーに加える圧力、スラリーが噴射されるノズル径を調整することにより、任意に設定することができる。たとえば、ノズル径を $0.1 \sim 0.45 \text{ mm}$ とした場合には、加圧圧力を $2.94 \times 10^7 \sim 2.94 \times 10^8 \text{ Pa}$  ( $300 \sim 3000 \text{ kgf/cm}^2$ ) の範囲内で適宜調整することにより、 $100 \sim 1000 \text{ m/s}$  のスラリー同士の衝突速度を得ることができる。

### 【0067】

衝突分散部7を通過したスラリーは矢印方向に送られる。衝突分散部7の下流側には切り替え弁8が設けられている。切り替え弁8は、その切り替えにより、衝突分散部7にて衝突分散処理されたスラリーをそのまま送出するか、又はスラリーを攪拌タンク1に戻して循環させる（循環経路を矢印bで示す）。スラリーが攪拌タンク1に戻された場合には、循環経路bが形成され、分散衝突処理を任意の回数だけ繰り返すことができる。

### 【0068】

なお、高圧スラリー同士を直接衝突させて、導電ペーストに含まれる粒子の微粒化、解碎及び／または分散を行う高圧湿式衝突分散装置の態様は、特に限定されない。たとえば、特開平9-201521号公報、特開平9-299774号公報、特開平10-57789号公報に記載された公知の装置を用いることができる。

### 【0069】

<実施例1>

気相化学反応法により得られた平均粒径0.4μmのNi金属粒子を水洗浄した。水洗浄後、Ni金属粒子と水とを含むスラリーを得た。このスラリーには、Ni金属粒子100重量部に対して、水80重量部が含まれていた。

#### 【0070】

このスラリーに対し溶剤としてターピネオール3～30重量部、カチオン系界面活性剤0.05～10.0重量部を混合し、攪拌した。Ni金属粒子を沈降させ、水と分離した。分離したNi金属粒子に第2の溶剤としてアセトンを0.3～30重量部添加した。添加したアセトンを水とともに蒸発させ、Ni金属粒子に付着した水分を除去した。Ni金属粒子はターピネオールおよび／または界面活性剤に被覆され、湿潤していた。得られたNi金属粒子の平均粒径は、0.4μmであった。

#### 【0071】

スラリー100重量に対して、Ni金属粒子を50wt%、アルファターピネオール10wt%、有機ビヒクル12wt%を含むスラリー組成に対し、0.1μmのチタン酸バリウム粒子を50wt%含有するチタン酸バリウムペーストを20wt%添加してペーストを得た。

#### 【0072】

得られたペーストを図4に示した高圧湿式衝突分散装置を用いて衝突分散処理を行った。衝突分散処理工程の条件は、加圧する圧力が $1.96 \times 10^8$ Pa(2000kgf/cm<sup>2</sup>)、処理量が3リットル/分、衝突分散処理回数が1回、3回、5回であった。

#### 【0073】

衝突分散処理を行ったスラリーを用いて導電ペーストを作製した。作製された導電ペーストは、導電ペースト100重量に対して、Ni金属粒子50wt%、セラミックス粒子10wt%及び、所定の粘度になるように添加された有機ビヒクル及び溶剤を含んでいた。この導電ペーストを用いて、ドクターブレード法によりシート化し、乾燥させた。乾燥させたシート片を実施例1とした。

#### 【0074】

<比較例1>

金属粒子が湿潤された金属粒子ではなく、市販の乾粉を用いる他は、実施例1と同様にして、比較例1のシート片を作製した。比較例1において用いた金属粒子は、平均粒径が $0.4\text{ }\mu\text{m}$ の市販のNi金属粒子であった。

#### 【0075】

＜比較例2＞

衝突分散処理されるスラリーにセラミックス粒子を含有させない他は、実施例1と同様にして、比較例2のシート片を作製した。

#### 【0076】

＜実施例2＞

衝突分散時の圧力が異なる他は実施例1と同様にして、実施例2のシート片を作製した。実施例2の衝突分散時における圧力は $9.8\times10^7\text{ Pa}$  ( $1000\text{ kgf/cm}^2$ ) であった。

#### 【0077】

＜比較例3＞

金属粒子が湿潤された金属粒子ではなく、市販の乾粉を用いる他は、実施例2と同様にして、比較例3のシート片を作製した。比較例3において用いた金属粒子は、平均粒径が $0.4\text{ }\mu\text{m}$ の市販のNi金属粒子であった。

#### 【0078】

＜比較例4＞

衝突分散処理されるスラリーにセラミックス粒子を含有させない他は、実施例2と同様にして、比較例4のシート片を作製した。

#### 【0079】

＜実施例3＞

衝突分散時の圧力が異なる他は実施例1と同様にして、実施例3のシート片を作製した。実施例3の衝突分散時における圧力は $1.96\times10^7\text{ Pa}$  ( $200\text{ kgf/cm}^2$ ) であった。

#### 【0080】

＜比較例5＞

チタン酸バリウム粒子の平均粒径が異なる他は実施例1と同様にして、比較例

5のシート片を作製した。

#### 【0081】

##### <比較例6>

分散手法が異なる他は実施例1と同様にして、比較例6のシート片を作成した。比較例6では、直径5mmのアルミナをメディアとしたボールミル分散装置を用いて分散処理を行った。

#### 【0082】

##### <比較例7>

金属粒子が湿潤された金属粒子ではなく、市販の乾粉を用いる他は、比較例6と同様にして、比較例7のシート片を作製した。

#### 【0083】

実施例1～3、比較例1～7について、シートの密度、及び、表面粗さについて評価した。その結果を表1に示した。

#### 【0084】

乾燥シートの密度は、乾燥させたシートを所定の大きさに切断し、その体積と重量から算出した値を評価した。乾燥シートの密度は $5.8\text{ g/cm}^3$ 以上であれば良好であると判断した。

#### 【0085】

乾燥シート表面粗さ $R_a$ は、表面粗さ計（（株）東京精密製サーフコム570A、ルビー端子 $0.8\text{ mmR}$ ）を用いて測定した。サンプル数10個の表面粗さの平均値 $R_a$ 、およびサンプル数10個のうち最も大きな表面凹凸差の値 $R_{max}$ を評価した。

#### 【0086】

【表1】

実施例 No.	金属粒子	セラミックス粒子	衝突分散処理圧力条件 (Pa)	乾燥シート密度 (g/cm <sup>3</sup> )	乾燥シート表面粗さ (μm)				
					分散処理回数				R <sub>max</sub>
					1回	3回	5回	1回	
実施例1	湿潤金属粒子 平均粒径 0.4 μm	チタン酸バリウム 平均粒径 0.1 μm	1.96 * 10 <sup>6</sup>	6.00	6.10	6.12	0.02	0.02	0.16
					5.30	5.60	5.80	0.05	0.04
比較例1	乾粉金属粒子 平均粒径 0.4 μm	チタン酸バリウム 平均粒径 0.1 μm	1.96 * 10 <sup>6</sup>	5.70	5.70	5.70	0.03	0.03	0.32
					1.96 * 10 <sup>6</sup>	5.70	5.70	0.03	0.23
比較例2	湿潤金属粒子 平均粒径 0.4 μm	チタン酸バリウム 平均粒径 0.1 μm	なし	9.8 * 10 <sup>7</sup>	6.00	6.00	6.00	0.02	0.22
					9.8 * 10 <sup>7</sup>	5.10	5.10	0.10	0.20
実施例2	乾粉金属粒子 平均粒径 0.4 μm	チタン酸バリウム 平均粒径 0.1 μm	9.8 * 10 <sup>7</sup>	4.80	5.00	5.10	0.16	0.10	0.18
					9.8 * 10 <sup>7</sup>	5.35	5.50	0.04	0.03
比較例3	湿潤金属粒子 平均粒径 0.4 μm	チタン酸バリウム 平均粒径 0.1 μm	なし	9.8 * 10 <sup>7</sup>	5.80	5.90	6.00	0.03	0.32
					9.8 * 10 <sup>7</sup>	5.45	5.60	0.03	0.28
比較例4	湿潤金属粒子 平均粒径 0.4 μm	チタン酸バリウム 平均粒径 0.1 μm	1.96 * 10 <sup>6</sup>	5.40	5.45	5.60	0.03	0.03	0.18
					1.96 * 10 <sup>6</sup>	5.30	5.35	0.02	0.20
実施例3	湿潤金属粒子 平均粒径 0.4 μm	チタン酸バリウム 平均粒径 0.1 μm	0.4 * 10 <sup>6</sup>	5.30	5.35	5.50	0.04	0.03	0.32
					0.4 * 10 <sup>6</sup>	5.10	5.10	0.10	0.20
比較例5	湿潤金属粒子 平均粒径 0.4 μm	チタン酸バリウム 平均粒径 0.1 μm	1.96 * 10 <sup>6</sup>	5.40	5.45	5.60	0.03	0.03	0.28
					1.96 * 10 <sup>6</sup>	5.30	5.35	0.02	0.20
比較例6	湿潤金属粒子 平均粒径 0.4 μm	チタン酸バリウム 平均粒径 0.1 μm	ボーミル混合	5.30	5.35	5.50	0.04	0.04	0.34
					5.30	5.35	5.50	0.03	0.30
比較例7	乾粉金属粒子 平均粒径 0.4 μm	チタン酸バリウム 平均粒径 0.1 μm	ボーミル混合	4.60	4.60	4.60	0.22	0.22	0.10
					4.60	4.60	4.60	0.22	0.10

## &lt;実施例1の評価&gt;

(1) 表1に示したように、実施例1の乾燥シート密度は、衝突分散処理回数が1回であっても6.00 g/cm<sup>3</sup>という良好な値を示した。衝突分散処理回数が3回、5回と増えるに従い乾燥シート密度は、6.10 g/cm<sup>3</sup>、6.1

2 g/cm<sup>3</sup>と、高くなる傾向が見られた。

#### 【0087】

また、実施例1の乾燥シート表面粗さR<sub>a</sub>は、衝突分散処理が1回であっても0.02 μmという低い値を示した。凹凸の最大値であるR<sub>max</sub>は、衝突分散回数が増えるに従い小さくなり、3回、5回の衝突分散処理後では0.16 μmという低い値を示した。実施例1のシートの表面は極めて平滑であった。

#### 【0088】

(2) 実施例1の乾燥シート密度と、乾粉の金属粒子を用いた比較例1の乾燥シート密度とを比較すると、実施例1の乾燥シート密度は、衝突分散処理回数にかかわらず、比較例1の乾燥シート密度よりも高い値を示した。

#### 【0089】

また、実施例1の表面粗さと乾粉の金属粒子を用いた比較例1の表面粗さとを比較すると、実施例1のR<sub>a</sub>、R<sub>max</sub>はともに比較例1のそれよりも良好な値を示し、表面が滑らかな乾燥シートを得ることができた。

#### 【0090】

具体的に、衝突分散処理回数1回から3回までのR<sub>a</sub>の平均を比較すると、比較例1の平均R<sub>a</sub>が0.04であるのに対して、実施例1の平均R<sub>a</sub>は0.02であり、比較例1の表面粗さを100とすると、実施例1の表面粗さは比較例1に対して50%改善された。

#### 【0091】

さらに、衝突分散処理回数1回から3回までのR<sub>max</sub>の平均を比較すると、比較例1の平均R<sub>max</sub>が0.33であるのに対して、実施例1の平均R<sub>max</sub>は0.19であり、比較例1の表面粗さを100とすると、実施例1の表面粗さは比較例1に対して約43%改善された。

#### 【0092】

これにより、乾いた金属粒子を用いた比較例1よりも、湿潤させた金属粒子を用いた実施例1のほうが、高い密度(粒子充填性)と高い表面平滑性を示すことがわかった。

#### 【0093】

(3) 実施例1の乾燥シート密度と、セラミック粒子を添加しなかった比較例2の乾燥シート密度とを比較すると、実施例1の乾燥シート密度は、衝突分散処理回数にかかわらず、比較例2の乾燥シート密度よりも高い値を示した。

#### 【0094】

また、実施例1の表面粗さと乾粉の金属粒子を用いた比較例2の表面粗さとを比較すると、実施例1のRa、Rmaxはともに比較例2のそれよりも良好な値を示し、表面が滑らかな乾燥シートを得ることができた。

#### 【0095】

具体的に、衝突分散処理回数1回から3回までのRaの平均を比較すると、比較例2の平均Raが0.03であるのに対して、実施例1の平均Raは0.02であり、比較例2の表面粗さを100とすると、実施例1の表面粗さは比較例1に対して34%改善された。

#### 【0096】

さらに、衝突分散処理回数1回から3回までのRmaxの平均を比較すると、比較例2の平均Rmaxが0.23であるのに対して、実施例1の平均Rmaxは0.19であり、比較例1の表面粗さを100とすると、実施例1の表面粗さは比較例1に対して約20%改善された。

#### 【0097】

これにより、スラリーにセラミックス粒子を含めない比較例2よりも、スラリーにセラミックス粒子を含ませた実施例1のほうが、高い密度（粒子充填性）と高い表面平滑性を示すことがわかった。

#### 【0098】

(4) 実施例1の乾燥シートの密度と、チタン酸バリウム粉の平均粒径が異なる比較例5の乾燥シート密度とを比較すると、実施例1の乾燥シート密度は、衝突分散処理回数にかかわらず、比較例5の乾燥シート密度よりも高い値を示した。

#### 【0099】

また、実施例1の表面粗さとセラミックス粒子の平均粒径が金属粒子の平均粒径と同じ比較例5の表面粗さとを比較すると、実施例1のRa、Rmaxはとも

に比較例5のそれよりも良好な値を示し、表面が滑らかな乾燥シートを得ることができた。

#### 【0100】

具体的に、衝突分散処理回数1回から3回までのRaの平均を比較すると、比較例5の平均Raが0.03であるのに対して、実施例1の平均Raは0.02であり、比較例5の表面粗さを100とすると、実施例1の表面粗さは比較例1に対して34%改善された。

#### 【0101】

さらに、衝突分散処理回数1回から3回までのRmaxの平均を比較すると、比較例5の平均Rmaxが0.3であるのに対して、実施例1の平均Rmaxは0.19であり、比較例5の表面粗さを100とすると、実施例1の表面粗さは比較例5に対して約37%改善された。

#### 【0102】

セラミックス粒子の平均粒径は、金属粒子の平均粒径よりも小さいことが好ましく、特に、セラミックス粒子の平均粒径が、金属粒子の平均粒径の1/4であることが好ましいことがわかった。

#### 【0103】

(5) 実施例1の乾燥シート密度と、衝突分散方法によらずボールミル混合させた比較例6とを比較した。比較例6では湿潤させた金属粒子を用いた。実施例1の乾燥シート密度は、衝突分散処理回数にかかわらず、比較例6の乾燥シート密度よりも高い値を示した。

#### 【0104】

また、実施例1の表面粗さとボールミル混合により得られた比較例6の表面粗さとを比較すると、実施例1のRa、Rmaxはともに比較例6のそれよりも良好な値を示し、表面が滑らかな乾燥シートを得ることができた。

#### 【0105】

具体的に、Raの値を比較すると、比較例6のRaが0.04であるのに対して、実施例1の平均Raは0.02であり、比較例6の表面粗さを100とすると、実施例1の表面粗さは比較例6に対して50%改善された。

### 【0106】

さらに、 $R_{max}$ の値を比較すると、比較例6の $R_{max}$ が0.34であるのに対して、実施例1の平均 $R_{max}$ は0.19であり、比較例6の表面粗さを100とすると、実施例1の表面粗さは比較例6に対して約44%改善された。

### 【0107】

これにより、湿潤金属粒子を使った場合であっても、ボールミル混合をした比較例6よりも、衝突分散させた実施例1のほうが、高い密度（粒子充填性）と高い表面平滑性を示すことがわかった。

### 【0108】

比較例7は、乾燥した金属粒子を用いてボールミル混合により得た乾燥シートである。実施例1の乾燥シート密度は、衝突分散処理回数にかかわらず、比較例7の乾燥シート密度よりも高い値を示した。また、実施例1の表面粗さと乾燥金属粒子を用いてボールミル混合により得られた比較例7の表面粗さとを比較すると、実施例1の $R_a$ 、 $R_{max}$ はともに比較例7のそれよりも良好な値を示し、表面が滑らかな乾燥シートを得ることができた。

### 【0109】

以上のとおり、実施例1の乾燥シートが高い密度（粒子充填性）と高い表面平滑性を示したことから、実施例1のシートに含まれる金属粒子は、十分に解碎され微粒化し、均一に分散していることが分かった。

### 【0110】

#### <実施例2の評価>

(1) 表1に示したように、実施例2の乾燥シート密度は、衝突分散処理回数が1回であっても $6.00\text{ g/cm}^3$ という良好な値を示した。また、実施例2の乾燥シート表面粗さ $R_a$ は、2回の衝突分散後には $0.02\mu\text{m}$ という低い値を示した。凹凸の最大値である $R_{max}$ は、衝突分散回数が増えるに従い小さくなり、5回の衝突分散処理後では $0.18\mu\text{m}$ という低い値を示した。実施例2は、実施例1の半分の圧力で衝突分散処理を行ったが、乾燥シート密度、表面粗さのいずれも良好な結果を示した。すなわち、本実施例の分散処理方法は分散効率が高いため、低いエネルギーで効率の高い微粒化、分散化を行うことができ、

コストの低減を図ることができる。

#### 【0111】

(2) 実施例2の乾燥シート密度と、乾粉の金属粒子を用いた比較例3の乾燥シート密度とを比較すると、実施例2の乾燥シート密度は、衝突分散処理回数にかかわらず、比較例1の乾燥シート密度よりも高い値を示した。

#### 【0112】

また、実施例2の表面粗さと乾粉の金属粒子を用いた比較例3の表面粗さとを比較すると、実施例2のRa、Rmaxはともに比較例3のそれよりも良好な値を示し、表面が滑らかな乾燥シートを得ることができた。

#### 【0113】

具体的に、衝突分散処理回数1回から3回までのRaの平均を比較すると、比較例3の平均Raが0.12であるのに対して、実施例2の平均Raは0.023であり、比較例3の表面粗さを100とすると、実施例2の表面粗さは比較例3に対して81%改善された。

#### 【0114】

さらに、衝突分散処理回数1回から3回までのRmaxの平均を比較すると、比較例3の平均Rmaxが2.6であるのに対して、実施例2の平均Rmaxは0.20であり、比較例3の表面粗さを100とすると、実施例2の表面粗さは比較例3に対して約92%改善された。

#### 【0115】

これにより、乾いた金属粒子を用いた比較例3よりも、湿潤させた金属粒子を用いた実施例2のほうが、高い密度（粒子充填性）と高い表面平滑性を示すことがわかった。

#### 【0116】

(3) 実施例2の乾燥シート密度と、セラミック粒子を添加しなかった比較例4の乾燥シート密度とを比較すると、実施例2の乾燥シート密度は、衝突分散処理回数にかかわらず、比較例4の乾燥シート密度よりも高い値を示した。

#### 【0117】

また、実施例2の表面粗さと乾粉の金属粒子を用いた比較例4の表面粗さとを

比較すると、実施例2のR<sub>a</sub>、R<sub>max</sub>はともに比較例4のそれよりも良好な値を示し、表面が滑らかな乾燥シートを得ることができた。

#### 【0118】

具体的に、衝突分散処理回数1回から3回までのR<sub>a</sub>の平均を比較すると、比較例4の平均R<sub>a</sub>が0.037であるのに対して、実施例2の平均R<sub>a</sub>は0.023であり、比較例4の表面粗さを100とすると、実施例2の表面粗さは比較例4に対して38%改善された。

#### 【0119】

さらに、衝突分散処理回数1回から3回までのR<sub>max</sub>の平均を比較すると、比較例4の平均R<sub>max</sub>が0.33であるのに対して、実施例2の平均R<sub>max</sub>は0.20であり、比較例4の表面粗さを100とすると、実施例2の表面粗さは比較例4に対して約40%改善された。

#### 【0120】

これにより、スラリーにセラミックス粒子を含まない比較例4よりも、スラリーにセラミックス粒子を含ませた実施例2のほうが、高い密度（粒子充填性）と高い表面平滑性を示すことがわかった。

#### 【0121】

(4) 実施例2の乾燥シートの密度と、チタン酸バリウム粉の平均粒径が異なる比較例5の乾燥シート密度とを比較すると、実施例2の乾燥シート密度は、衝突分散処理回数にかかわらず、比較例5の乾燥シート密度よりも高い値を示した。

#### 【0122】

また、実施例2の表面粗さと金属粒子と同じ平均粒径のセラミックス粒子を用いた比較例5の表面粗さとを比較すると、実施例2のR<sub>a</sub>、R<sub>max</sub>はともに比較例5よりも良好な値を示し、表面が滑らかな乾燥シートを得ることができた。

#### 【0123】

具体的に、衝突分散処理回数1回から3回までのR<sub>a</sub>の平均を比較すると、比較例5の平均R<sub>a</sub>が0.03であるのに対して、実施例2の平均R<sub>a</sub>は0.023あり、比較例5の表面粗さを100とすると、実施例2の表面粗さは比較例5

に対して24%改善された。

#### 【0124】

さらに、衝突分散処理回数1回から3回までのRmaxの平均を比較すると、比較例5の平均Rmaxが0.3であるのに対して、実施例2の平均Rmaxは0.20であり、比較例5の表面粗さを100とすると、実施例2の表面粗さは比較例5に対して約34%改善された。

#### 【0125】

これにより、セラミックス粒子の平均粒径は、金属粒子の平均粒径よりも小さいことが好ましく、特に、セラミックス粒子の平均粒径が、金属粒子の平均粒径の1/4であることが好ましいことがわかった。

#### 【0126】

(5) 実施例2の乾燥シート密度と、衝突分散方法によらずボールミル混合させた比較例6とを比較した。比較例6では湿潤させた金属粒子を用いた。実施例1の乾燥シート密度は、衝突分散処理回数にかかわらず、比較例6の乾燥シート密度よりも高い値を示した。

#### 【0127】

また、実施例2の表面粗さとボールミル混合により得られた比較例6の表面粗さとを比較すると、実施例2のRa、Rmaxはともに比較例6のそれよりも良好な値を示し、表面が滑らかな乾燥シートを得ることができた。

#### 【0128】

具体的に、Raの値を比較すると、比較例6のRaが0.04であるのに対して、実施例2の平均Raは0.023であり、比較例6の表面粗さを100とすると、実施例2の表面粗さは比較例6に対して43%改善された。

#### 【0129】

さらに、Rmaxの値を比較すると、比較例6のRmaxが0.34であるのに対して、実施例2の平均Rmaxは0.2であり、比較例6の表面粗さを100とすると、実施例2の表面粗さは比較例6に対して約41%改善された。

#### 【0130】

これにより、湿潤金属粒子を使った場合であっても、ボールミル混合をした比

較例6よりも、衝突分散させた実施例2のほうが、高い密度（粒子充填性）と高い表面平滑性を示すことがわかった。

#### 【0131】

比較例7は、乾燥した金属粒子を用いてボールミル混合して得た乾燥シートである。実施例2の乾燥シート密度は、衝突分散処理回数にかかわらず、比較例7の乾燥シート密度よりも高い値を示した。また、実施例2の表面粗さと乾燥金属粒子を用いてボールミル混合により得られた比較例7の表面粗さとを比較すると、実施例2のR<sub>a</sub>、R<sub>max</sub>はともに比較例7のそれよりも良好な値を示し、表面が滑らかな乾燥シートを得ることができた。

#### 【0132】

以上のとおり、実施例2の乾燥シートが高い密度（粒子充填性）と高い表面平滑性を示したことから、実施例2のシートに含まれる金属粒子は、十分に解碎され微粒化し、均一に分散していることが分かった。

#### 【0133】

実施例2で得られた乾燥シートは、実施例1の半分の圧力で衝突分散させたものであるが、乾燥シート密度および表面粗さとともに良好な結果が得られた。これにより、少ないエネルギーで金属粒子を十分に解碎、微粒化し、均一に分散させることができる事が分かった。また、実施例1および実施例2の結果より、圧力が9.8×10<sup>7</sup>～1.96×10<sup>8</sup>Paの範囲では、高い密度（粒子充填性）と高い表面平滑性を示す導電性組成物（導電ペースト）が得られることがわかった。

#### 【0134】

##### <実施例3の評価>

実施例3で得られた乾燥シートは、実施例1の1/10の圧力、実施例2の1/5の圧力で衝突分散させたものであるが、乾燥シート密度および表面粗さのいずれにおいても良好な結果が得られた。すなわち、表1に示したように、実施例3の乾燥シート密度は、5.80～6.00g/cm<sup>3</sup>という高い値を示し、乾燥シート表面粗さR<sub>a</sub>は、0.02～0.03μmという低い値を示し、凹凸の最大値であるR<sub>max</sub>の平均は0.22μmという低い値を示した。このように

、実施例3のシートの表面は極めて平滑であった。

### 【0135】

これにより、少ないエネルギーで金属粒子を十分に解碎、微粒化し、均一に分散させることができることが分かった。実施例1～実施例3の結果より、圧力が $1.96 \times 10^7 \sim 1.96 \times 10^8 \text{ Pa}$ の範囲では、高い密度（粒子充填性）と高い表面平滑性を示す導電性組成物（導電ペースト）が得られることがわかつた。

### 【0136】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、導電ペーストに含まれる金属粒子を十分に解碎、微粒化し、均一に分散させることができ、金属粒子の凝集を起こさない導電性組成物及び導電ペーストを提供することができる。

### 【0137】

本発明の製造方法により得られた導電ペーストによれば、極めて粒子充填性の良い緻密な電極膜であって、膜厚が均一で電極途切れがなく優れた平滑度を有する電極膜を形成することができる。これにより、電子部品の信頼性及び歩留まりを著しく向上させ得る導電性組成物、及び導電ペーストを提供することができる。

### 【0138】

本発明の製造方法によれば、極めて粒子充填性の良い緻密な電極膜を形成することができる導電性組成物および導電ペーストを低エネルギー、低成本で製造することができる。

### 【0139】

本発明の製造方法により得られた導電ペーストを用いることにより、絶縁不良の発生率が低く、高いパルス耐圧を有し、高い絶縁抵抗値を示す積層型電子部品を提供することができる。これにより、積層型電子部品、特に薄層の積層型電子部品、多層の積層型電子部品の信頼性を高めることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の方法により製造される積層型電子部品としての積

層セラミックスコンデンサを示す断面図である。

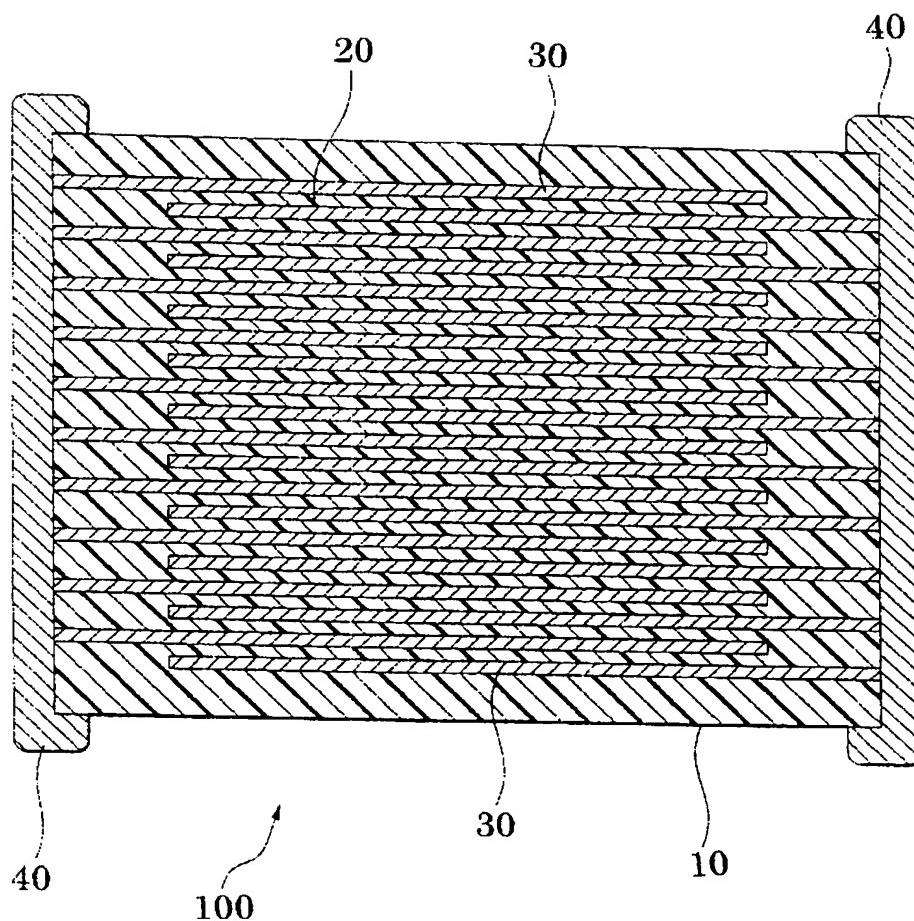
【図2】 図2は、図1に示した積層セラミックコンデンサの製造に用いられる導電ペーストの製造方法を示す工程図である。

【図3】 図3は導電ペーストの製造工程における金属粒子の状態を示す模式図である。

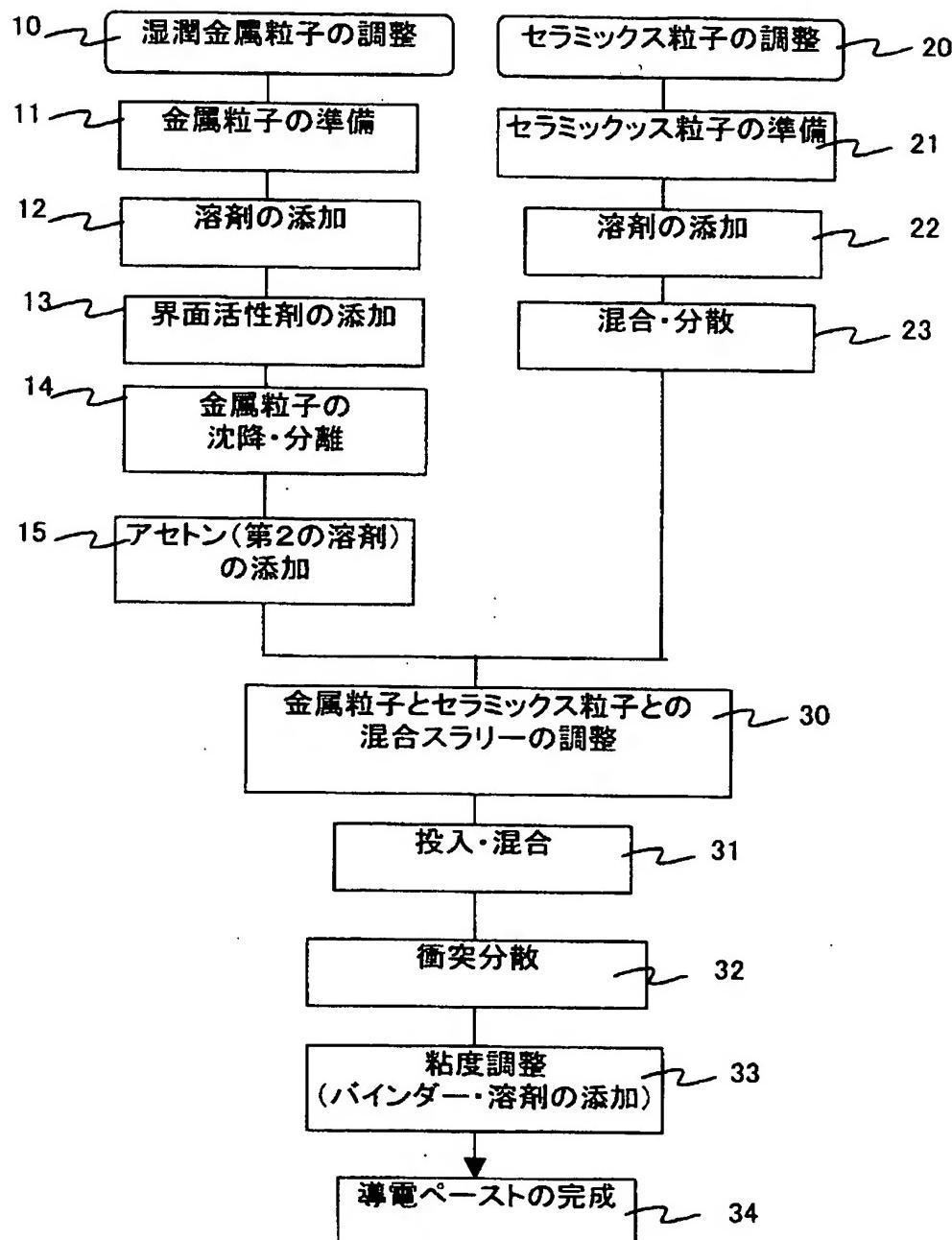
【図4】 図4 (a) は、図3に示した衝突分散工程にて用いる高圧湿式衝突分散装置の機構図、図4 (b) は図4 (a) に示した衝突分散部7の機構図である。

【書類名】 図面

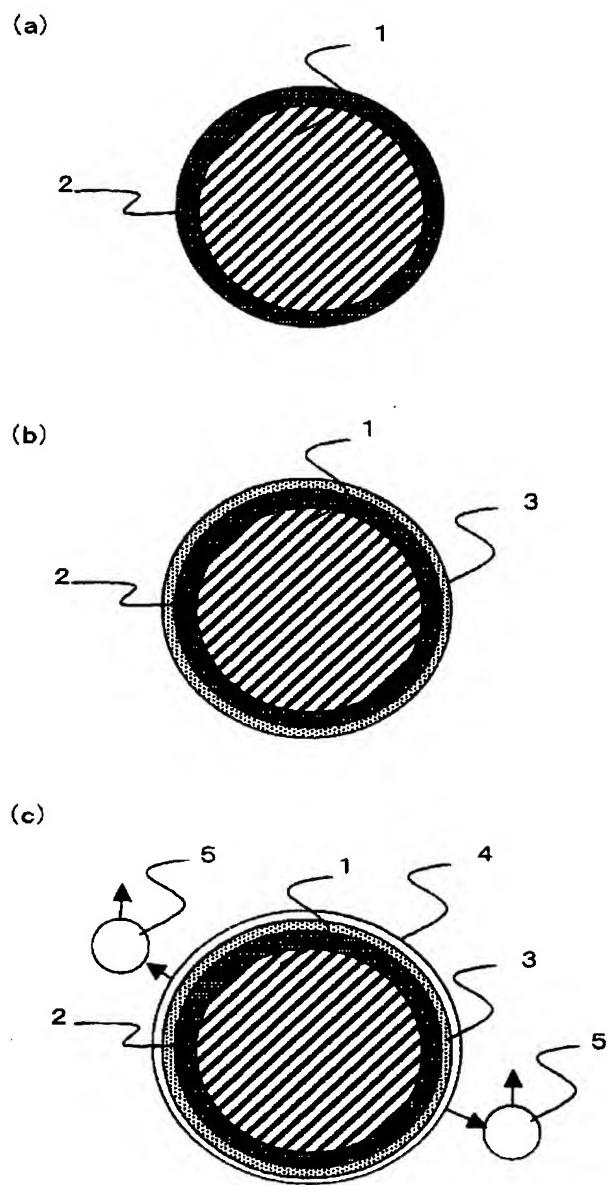
【図 1】



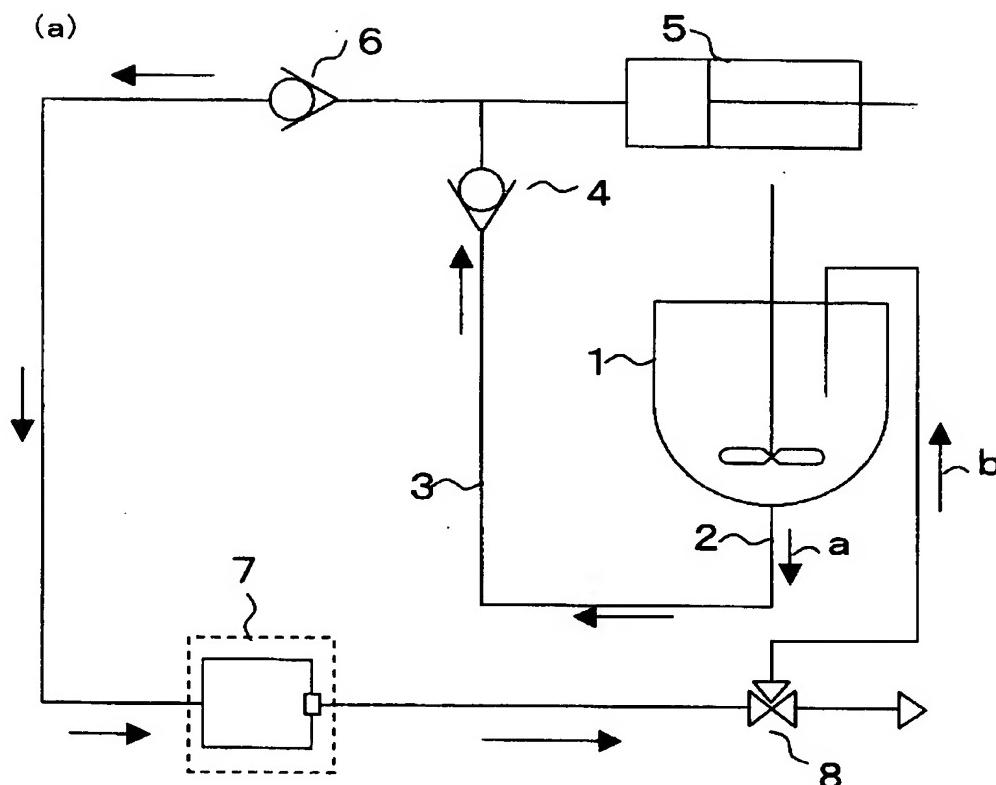
【図2】



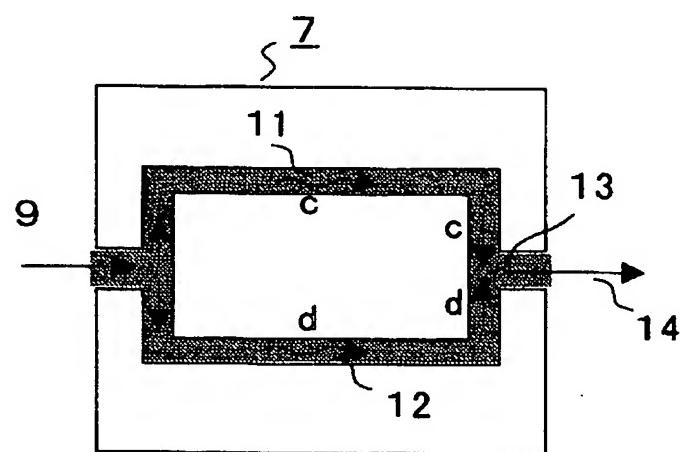
【図3】



【図4】



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属粒子が高度に微粒化され、金属粒子が高度に分散化された導電ペーストを提供すること。

【解決手段】

セラミックス粒子を調整する工程（S21～S23）と、湿潤金属粒子を調整する工程（S11～S15）と、金属粒子とセラミックス粒子とを混合し、スラリーを形成する工程（S30）と、このスラリーに衝突力を与えて分散処理する工程（S32）とを有し、湿潤金属粒子を調整する工程は、水洗浄された未乾燥の金属粒子に、導電ペーストに含まれる有機成分に対する相溶性、および水に対する非相溶性を有する溶剤を添加する工程（S12）、界面活性剤を添加する工程（S13）、金属粒子を水から分離する工程（S14）、アセトンその他の第2の溶剤を添加する工程（S15）を有する導電ペーストの製造方法。

【選択図】 図2

## 認定・付力口情幸良

特許出願の番号	特願 2003-080932
受付番号	50300473517
書類名	特許願
担当官	田丸 三喜男 9079
作成日	平成 15 年 3 月 27 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000003067
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋 1 丁目 13 番 1 号
【氏名又は名称】	ティーディーケイ株式会社

## 【代理人】

【識別番号】	100097180
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	前田 均

## 【代理人】

【識別番号】	100099900
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	西出 真吾

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100111419
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル 前田・西出国際特許事務所
【氏名又は名称】	大倉 宏一郎

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100117927
【住所又は居所】	東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル
【氏名又は名称】	佐藤 美樹

次頁無

特願2003-080932

## 出願人履歴情報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 ティーディーケイ株式会社
2. 変更年月日 2003年 6月27日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 TDK株式会社